

0-775882

На правах рукописи

Шурекова Ирина Александровна

**ДИНАМИЧЕСКИЙ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТ НА ОСНОВЕ
ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА И ПОЛИПРОПИЛЕНА,
ВУЛКАНИЗОВАННЫЙ ПО РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Казань – 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор Заикин Александр Евгеньевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Кимельблат Владимир Израилевич

доктор химических наук, профессор
Ключников Олег Романович

Ведущая организация: Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Защита состоится «6» мая 2009 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан «1» апреля 2009 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

Чернов



Актуальность темы. Одним из перспективных способов получения материалов методом реакционного смешения является метод динамической вулканизации, отличительной особенностью которого является совмещение стадии смешения и вулканизации. Получаемые этим способом материалы часто называют динамическими термоэластопластами (ДТЭП).

Наибольшее распространение получили ДТЭП на основе смеси этиленпропилендиенового каучука и полипропилена, благодаря доступности и химической стойкости этих компонентов. Одним из наиболее важных факторов, определяющих свойства такого ДТЭП, является природа вулканизирующей системы. В патентной литературе чаще всего упоминаются серная, перекисная и смоляная вулканизирующие системы. Каждая из перечисленных систем имеет свои недостатки. Существует проблема повышения скорости вулканизации для возможности производства ДТЭП в высокоскоростных шнековых смесителях. Вместе с тем известна возможность вулканизации ненасыщенных каучуков по реакции гидросилилирования при помощи гидросилоксанов, содержащих не менее двух Si-H групп. Известно, что гидросилилирование по двойной углерод-углеродной связи в присутствии в качестве катализаторов металлов переменной валентности – это весьма быстрый процесс, идущий в широком интервале температур. Однако технология получения динамических термоэластопластов с этой вулканизирующей системой не описана, неизвестна и ее эффективность в ДТЭП.

В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование закономерностей динамической вулканизации этиленпропилендиенового каучука по реакции гидросилилирования в смеси с полипропиленом и разработка рецептуры ДТЭП на их основе с улучшенными технологическими свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить влияние состава вулканизирующей системы (природы катализаторы и полигидросилоксана, их концентрации) на закономерности динамической вулканизации и свойства ТЭП на основе полипропилена и этиленпропилендиенового эластомера;
- изучить влияние природы высокодисперсного наполнителя и порядка его ввода, на механические свойства получаемого ДТЭП и распределение наполнителя в смеси;
- сравнить эффективности гидросилоксановой и фенолоформальдегидной вулканизирующих систем для получения ДТЭП;
- оптимизировать состав и технологию получения ДТЭП, вулканизированного гидросилоксановой вулканизирующей системой в присутствии платинового катализатора.

Научная новизна.

- Впервые изучены закономерности влияния ряда технологических и рецептурных факторов на процесс динамической вулканизации смеси этиленпропилендиенового каучука и полипропилена по реакции гидросилилирования на свойства получаемого термоэластопласта.
- Впервые изучено влияние распределения высокодисперсного наполнителя между полимерными фазами динамически вулканизированной смеси полипропилена с этиленпропилендиеновым эластомером на ее свойства.

Практическая ценность.

Разработана технология получения ДТЭП на основе полипропилена и этиленпропилендиенового каучука с гидросилоксановой вулканизирующей системой, которая характеризуется меньшим временем процесса вулканизации, по сравнению со смоляной вулканизирующей системой. Получаемый, по разработанной технологии, ДТЭП отличается улучшенной перерабатываемостью (повышенным ПТР), значительно меньшим (в 300 раз) содержанием тяжелого металла, катализирующего процесс, менее выраженным запахом, чем ДТЭП со смоляной вулканизирующей системой, и отсутствием окраски.

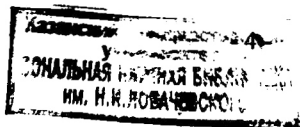
Апробация работы. Результаты работы докладывались на: научно-технической конференции «Пластмассы со специальными свойствами» Санкт-Петербург, (2006), 3-ей Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров» Иваново, (2006), 4-ой Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» Саратов, (2007), 3-ей Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия» Ярославль, (2008), Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Казань, Москва, Йошкар-Ола, Уфа, 2006, 2007, 2008 гг.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 статей (в том числе 2 статьи по перечню ВАК) и 5 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Работа изложена на 121 стр., содержит 28 рисунков, 14 таблиц, перечень литературы из 96 ссылок, и состоит из введения, 3-х глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов и списка использованной литературы

Объекты и методы исследования

Основой для приготовления ДТЭП служили этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПТ) и полипропилен (ПП). В качестве вулканизирующих агентов



использовали полигидрометилсилоксан (ПГМС) и сополимеры гидрометилсилоксана с диметилсилоксаном (СГМДМС), характеризующиеся различным соотношением гидрометилсилоксановых и диметилсилоксановых звеньев в молекуле. Для сравнения получали ДТЭП, вулканизованный октилфенолоформальдегидной смолой (ФФС). В качестве пластификатора использовали парафиновое масло.

Смешение полимерных компонентов между собой и с вулканизирующими системами проводили в расплаве в двухроторном смесителе периодического действия «Brabender», с регулируемым электрообогревом и скоростью вращения роторов. О скорости вулканизации судили косвенно по нарастанию крутящего момента на валу смесителя.

Структуру полученных материалов исследовали при помощи сканирующего зондового микроскопа (СЗМ), физико-механические и другие характеристики, полученных ДТЭП, определяли в соответствии с требованиями государственных стандартов.

Основные результаты работы

Изучение влияния природы катализатора на вулканизацию по реакции гидросилилирования

Эффективность реакции гидросилилирования в наибольшей степени зависит от используемого катализатора. В качестве катализатора этого процесса используются различные соединения переходных металлов восьмой группы периодической системы элементов, таких как платина, родий, рутений, палладий, реже – кобальт, никель. Представляло интерес исследовать эффективность солей различных металлов, как катализатора процесса динамической вулканизации СКЭПТ, в присутствии ПП и пластификатора.

Были исследованы: палладия (II) ацетат, никеля ацетат, кобальта стеарат, гексахлороплатиновая кислота. Эффективность сшивки определяли на смесителе "Brabender" при температуре 180 °С по изменению крутящего момента на валу смесителя. Соли металлов вводили в расплав смеси полимеров, как в твердом состоянии, так и в виде растворов в органических высококипящих растворителях (масло, гептанол, этанол) с концентрацией соли от 0,002 до 0,5 %.

Исследование показало, что явно выраженная вулканизация СКЭПТ, в динамических условиях, под действием ПГМС, идет только в присутствии соли платины, даже при небольшой ее концентрации. Соли других исследованных металлов, даже при высоких их концентрациях, вызывают очень незначительный и медленный подъем крутящего момента на валу смесителя ($M_{кр}$) и, следовательно, очень медленную вулканизацию СКЭПТ.

Это свидетельствует об их низкой каталитической активности.

Для соли платины была определена скорость нарастания крутящего момента на валу смесителя ($\Delta M_{кр}/\Delta t$) в зависимости от концентрации платины. По ($\Delta M_{кр}/\Delta t$) косвенно можно судить о скорости вулканизации. Получено, что для 5,7 ppm платины, скорость вулканизации составляет 0,17 Н×м/сек, для 22,7 ppm 0,27 Н×м/сек, 228 ppm платины соответствует скорость вулканизации 0,29 Н×м/сек, для 2280 ppm эта скорость 0,24 Н×м/сек. Это говорит о том, что с увеличением концентрации платины скорость процесса вулканизации растет. Наиболее существенен этот рост при повышении концентрации платины от 5 до 22,7 ppm. Это позволяет утверждать, что повышение концентрации платины в ДТЭП более 22,7 ppm нецелесообразно. Дальнейшие работы вели при этой концентрации платины.

Изучение влияния рецептурных и технологических параметров смешения на закономерности вулканизации и свойства ДТЭП

Одним из важнейших факторов, определяющих эффективность вулканизирующей системы, является природа и концентрация вулканизирующего агента. Поэтому было изучено влияние концентрации различных СГМДМС на процесс динамической вулканизации и свойства ДТЭП. Использовали сополимеры с содержанием гидрометилсилоксановых звеньев (ГМС-звеньев) 18, 21, 47, 50, 65 и 100 мас. %. Содержание Pt при этом было заведомо избыточное - 22,7 ppm

Получено, что с увеличением как содержания ГМС-звеньев в сополимере, так и общей концентрации СГМДМС в смеси происходит увеличение $\Delta M_{кр}/\Delta t$ и уменьшение времени вулканизации. Несомненно, что все эти изменения связаны с повышением концентрации Si-H групп в смеси, и, как следствие, ростом скорости реакции гидросилилирования.

Концентрация Si-H групп в смеси оказывает сильное влияние на механические свойства ДТЭП. Ее повышение до 0,022 % вызывает рост условной прочности при растяжении (σ_y), сопротивления раздиру (σ_p), уменьшение относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) и показателя текучести расплава (ПТР) термоэластопласта (ТЭП). Это свидетельствует о росте степени вулканизации смеси с увеличением концентрации СГМДМС. Дальнейшее повышение концентрации Si-H групп мало влияет на механические свойства ДТЭП.

С увеличением доли ГМС-звеньев в СГМДМС длина поперечных связей между макромолекулами вулканизированного каучука должна уменьшаться. Вполне очевидно, что это может оказывать влияние на свойства ДТЭП. Поэтому были получены зависимости свойств материала от

доли ГМС-звеньев в сополимере при неизменной концентрации этих звеньев в ДТЭП, (концентрация каждого СГМДМС в ДТЭП была, соответственно, различна).

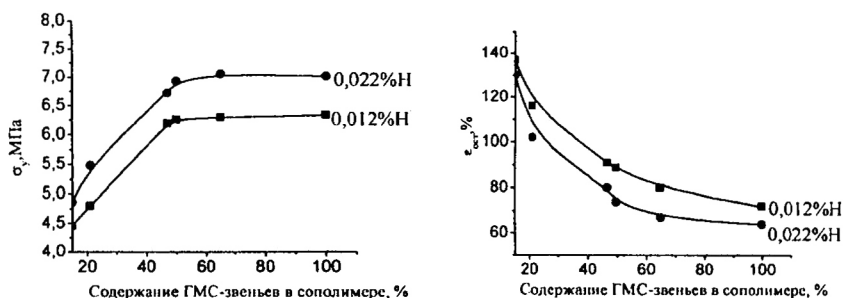


Рисунок 1 а – Зависимость свойств ДТЭП^б от содержания гидрометилсилоксановых звеньев в сополимере при неизменном содержании гидросилильных протонов в смеси: 1- 0,012 %, 2- 0,022 %. Состав ДТЭП (м.ч.): СКЭПТ- 60, ПП – 40, масло – 76, Pt - 15 ppm.

Оказалось, что повышение доли ГМС-звеньев в сополимере вызывает рост σ_y , σ_r и снижает способность к деформации и ПТР ДТЭП. Наиболее высоким комплексом свойств обладают ДТЭП, содержащие 100 % ГМС-звеньев в сополимере. Поскольку с увеличением доли ГМС-звеньев в сополимере уменьшается длина поперечных вулканизационных связей между макромолекулами СКЭПТ. Следовательно, уменьшение длины этих связей оказывает на механические свойства ДТЭП влияние аналогичное числу таких связей. Такое влияние вполне логично.

Было исследовано влияние содержания платинового катализатора в пределах от 3 до 25 ppm на физико-механические свойства ДТЭП различных составов. С увеличением содержания платины в смеси твердость (Н) увеличивается. σ_y , σ_r увеличивается до некоторого предела, а ϵ_r , остаточное удлинение после разрыва ($\epsilon_{ост}$) и ПТР уменьшаются. Такое изменение свойств говорит о повышении степени вулканизации фазы каучука. Надо отметить, что σ_y , σ_r начинают несколько уменьшаться при увеличении концентрации Pt свыше 8,5 ppm. Такое изменение свойств, вероятно, связано с тем, что этой концентрации Pt достаточно для вулканизации всего каучука и достижения оптимальной густоты вулканизационной сетки. Дальнейшее увеличение содержания платины приводит к неравномерному распределению большего количества катализатора по расплаву полимерной смеси, что влечет за собой падение прочностных показателей. Поэтому с практической точки зрения большее содержание катализатора в ДТЭП нецелесообразно.

На свойства получаемых материалов существенное влияние оказывают технологические параметры процесса. Поэтому, изучено влияние последовательности ввода катализатора и ПГМС на свойства ДТЭП.

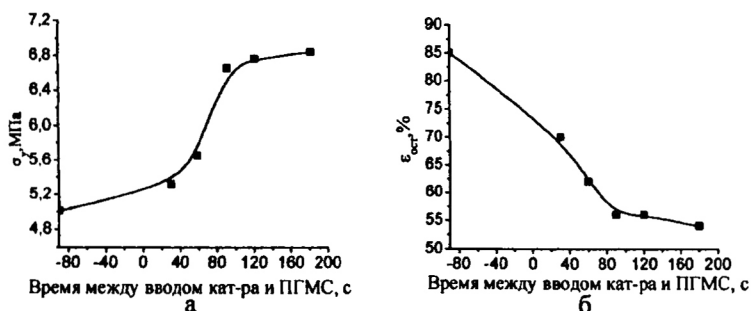


Рисунок 2 – Зависимость свойств ДТЭП от времени между вводом катализатора и ПГМС; Состав ДТЭП (м.ч.): СКЭПТ- 60, ПП- 40, масло-76, ПГМС 2, Pt - 8,5 ppm; а – условная прочность при растяжении, б – остаточное удлинение после разрыва. Время вулканизации с момента ввода ПГМС-180 с.

Оказалось, что при вводе ПГМС до ввода катализатора наблюдаются очень низкие значения σ_y , σ_p и высокие значения ϵ_y и ПТР. При смене порядка загрузки и вводе ПГМС после катализатора происходит резкое увеличение σ_y , σ_p и уменьшение ϵ_p . Кроме того, большое влияние на свойства ДТЭП оказывает время между вводом катализатора и ПГМС. Увеличение этого времени до 90 с ведет к существенному росту σ_y , σ_p , падению ϵ_p и ПТР, и при времени более 90 секунд эти показатели меняются незначительно. При этом время после ввода ПГМС всегда оставалось неизменным (6 мин). Наблюдаемое изменение свойств позволяет сделать вывод, что увеличение времени между вводом катализатора и ПГМС ведет к росту степени вулканизации эластомерной фазы. Такое влияние последовательности ввода катализатора и ПГМС и времени между их вводом на степень вулканизации обусловлено необходимостью предварительного взаимодействия катализатора с эластомером, в результате которого образуется олефиновый комплекс платины, являющийся первой стадией реакции гидросилилирования.

Было исследовано влияние продолжительности процесса динамической вулканизации на свойства ДТЭП. При увеличении времени вулканизации от 1 до 2 – 2,5 минут происходит существенный рост σ_y , σ_p и падение ϵ_p и $\epsilon_{ост}$. При времени вулканизации более 4 минут начинается падение σ_y , σ_p . Экстремальное изменение свойств свидетельствует о протекании при динамической вулканизации двух процессов, вулканизации

по реакции гидросилилирования и деструкции в результате механохимических и термоокислительных процессов.

На процесс гидросилилирования СКЭПТ может оказывать влияние концентрация других компонентов ДТЭП. Поэтому было изучено влияния содержания каучука (от 50 до 70 м.ч. на 100 м.ч. смеси ПП с СКЭПТ) и масла (от 40 до 120 м.ч. на 100 м.ч. смеси ПП с СКЭПТ) на $\Delta M_{кр}/\Delta t$ и физико-механические свойства ДТЭП при неизменном содержании катализатора и вулканизирующего агента.

С увеличением содержания каучука и масла, происходит уменьшение $\Delta M_{кр}/\Delta t$. Такое изменение, связано с двумя причинами. Во-первых, с увеличением содержания каучука и масла, происходит уменьшение концентрации вулканизирующего агента и катализатора в эластомерной фазе. Кроме того, в масле имеется некоторое количество соединений серы и азота, которые в данном случае являются каталитическими ядами, и могут тормозить процесс вулканизации. Деформационно-прочностные свойства ДТЭП при изменении концентрации ПП и масла изменяются вполне закономерно. С уменьшением в ДТЭП концентрации масла и эластомера происходит увеличение H , σ_y , σ_p , ϵ_p , что не противоречит литературным данным для ДТЭП с другими вулканизирующими агентами.

Для удешевления и повышения прочностных свойств, в ДТЭП достаточно часто вводят различные наполнители. Поэтому представляло интерес изучить, как скажется на свойствах ДТЭП, вулканизированных ПГМС, введение наполнителя разной природы. Использовали такие наполнители как: оксид кремния (SiO_2) марки Росил-175 и технический углерод (ТУ) марки П-234. Выбор этих наполнителей, обусловлен их способностью, усиливать резины.

Также было исследовано влияние порядка ввода наполнителя в ДТЭП на его свойства. Наполнитель вводили двумя способами: 1 – предварительное смешение наполнителя со СКЭПТ с последующим смешением с ПП и другими компонентами, 2 – предварительное смешение наполнителя с ПП с последующим смешением со СКЭПТ и другими компонентами.

Ввод наполнителей, как оксида кремния, так и ТУ, приводит к ускорению процесса вулканизации СКЭПТ в ДТЭП. Увеличивается прирост крутящего момента ($\Delta M_{кр}$), уменьшается длительность нарастания крутящего момента (Δt), и как следствие – растет $\Delta M_{кр}/\Delta t$.

Увеличение концентрации наполнителя вызывает повышение H , σ_y , σ_p , уменьшение ϵ_p , что является вполне ожидаемыми изменениями, поскольку такие наполнители как ТУ и SiO_2 упрочняют вулканизированные эластомеры. Порядок смешения наполнителя с полимерными компонентами также оказывает существенное влияние на свойства ДТЭП. При предварительном

вводе наполнителя в СКЭПТ σ_y растет более существенно, а ε_p падает менее значительно, чем при предварительном вводе наполнителя в ПП.

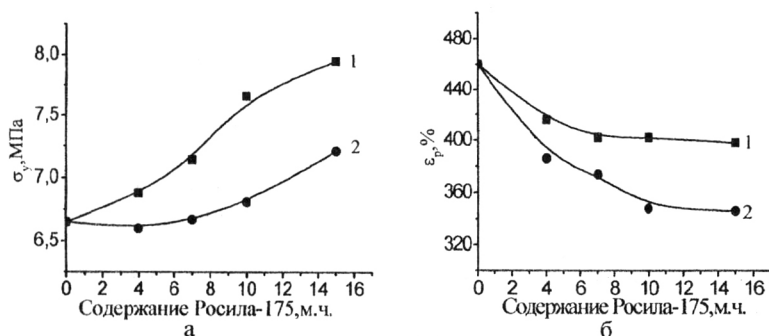


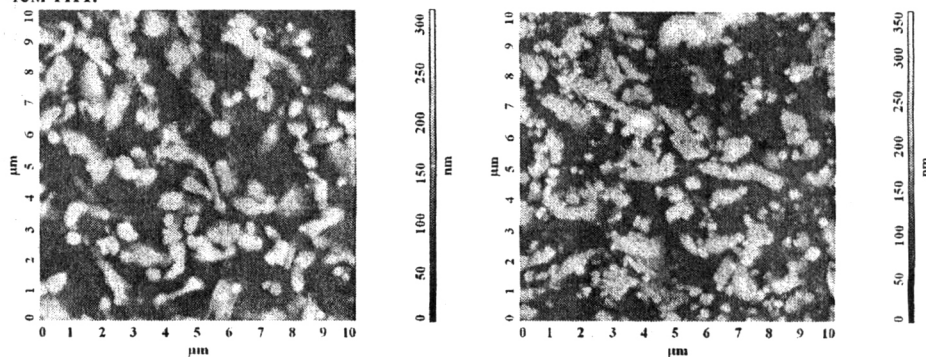
Рисунок 3 – Зависимость свойств ДТЭП от содержания Росила-175. Состав ДТЭП (м.ч.): СКЭПТ - 60, ПП - 40, масло - 76, ПГМС - 2, Рт 8,5 ppm; а – условная прочность при растяжении, б – относительное удлинение при разрыве; 1 – Росил-175 предварительно введен в СКЭПТ, 2 – Росил-175 предварительно введен в ПП.

Для объяснения влияния последовательности ввода наполнителя на свойства, было изучено его распределение в смеси. Распределение наполнителя изучали с помощью сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Гладкую поверхность образца перед сканированием в СЗМ подвергали травлению в низкотемпературной высокочастотной плазме. Как было установлено, при этом преимущественно вытравливанию подвергается фаза ПП. Благодаря этому создается рельеф на поверхности, на котором видны частички вулканизованного СКЭПТ. Частички наполнителя подвергаются травлению со скоростью значительно меньшей, чем полимеры, поэтому в процессе травления частицы наполнителя должны обнажаться и при длительном травлении накапливаться на поверхности образца.

Исследования показали, что в зависимости от последовательности смешения компонентов мы получаем ДТЭП с различным межфазным распределением частиц наполнителя. В случае предварительного ввода наполнителя в СКЭПТ, его частицы содержатся в фазе каучука, и поэтому невидны на поверхности (рис.4а). В случае предварительного ввода в ПП, частицы наполнителя достаточно равномерно расположены в полиолефине (рис 4б).

Таким образом предварительное введение наполнителя в один или другой полимерный компонент ДТЭП определяет его локализацию, в той фазе, в которую он был предварительно введен.

Зависимость свойств от распределения наполнителя обусловлена разным его влиянием на свойства каждой из фаз (СКЭПТ и ПП). Показано, что СКЭПТ при наполнении упрочняется значительно в большей степени, чем ПП.



а

б

Рисунок 4 – Структура ДТЭП, вулканизованного ПГМС, полученная при помощи СЗМ. Состав ДТЭП (м.ч.): СКЭПТ- 60, ПП- 40, ТУ -10, ПГМС-2, Pt - 8,5 ppm, а – предварительный ввод наполнителя в СКЭПТ, б – предварительный ввод наполнителя в ПП

Сравнение эффективности гидросилоксановой и фенолоформальдегидной вулканизирующих систем для вулканизации ДТЭП

Представляло интерес сравнить ДТЭП, вулканизованный ПГМС, с ДТЭП, вулканизованным фенолоформальдегидной смолой (ФФС), которая наиболее часто упоминается в патентах в качестве вулканизирующего агента для ДТЭП на основе смеси ПП и СКЭПТ.

Для сравнения этих вулканизирующих систем вначале, была проведена оптимизация рецептуры и технологии получения ДТЭП с фенолоформальдегидной вулканизирующей системой. Оптимизировали концентрации ФФС и SnCl_2 , являющегося катализатором фенольной вулканизации, а также время и температуру процесса.

Было получено, что оптимальный комплекс физико-механических свойств ДТЭП, вулканизованных фенолоформальдегидной вулканизирующей системой, достигается при содержании ФФС 3 м.ч., SnCl_2 0,75 м.ч. на 100 м.ч. смеси ПП с СКЭПТ. Оптимальное время вулканизации 6 минут, температура – 180 °С.

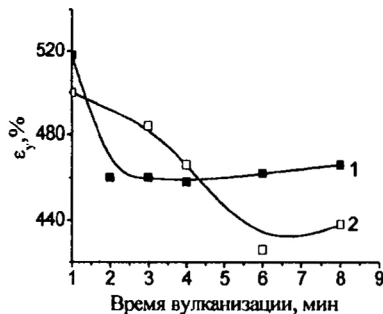
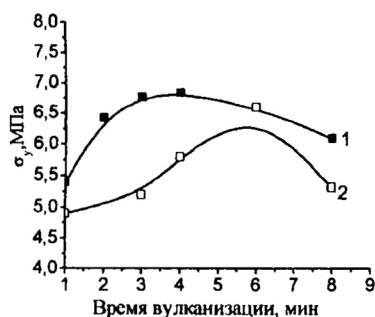
Анализ данных показал, что при оптимальных режимах получения и концентрациях вулканизирующих агентов, ДТЭП с различными сравниваемыми

вулканизующими агентами (ФФС и ПГМС) имеют очень близкие механические характеристики, при идентичности содержания ПП, СКЭПТ, масла и отсутствия наполнителя.

Тем не менее, из проведенных исследований вытекает несколько важных преимуществ ДТЭП с ПГМС над ДТЭП с ФФС. Одно из них связано с экологическим и санитарно-гигиеническим аспектами получения и использования ДТЭП. В обоих случаях в качестве катализатора вулканизации используются соли тяжелых металлов - Sn для ФФС и Pt для гидросилилирования. ПДК этих солей по металлу составляет $0,005 \text{ мг/м}^3$. Но содержание в ДТЭП Sn составляет 2500 ppm, а Pt – 8,5 ppm. Pt в 300 раз меньше, чем Sn. Низкое содержание тяжелого металла в ДТЭП предполагает расширение области его применения, в том числе возможность контакта с пищевыми продуктами и использование для изготовления игрушек. Кроме того, довольно вредной для человека является и ФФС, в то время как ПГМС считаются совершенно безвредными.

Другое отличие сравниваемых вулканизующих систем связано со временем вулканизации. С увеличением времени вулканизации при помощи ФФС рост σ_y ДТЭП идет гораздо медленнее, и только при времени более 4 мин начинается заметный рост σ_y . Максимальную прочность ДТЭП с ФФС достигает только на 6 минут смешения, тогда как у ДТЭП с ПГМС такие же свойства достигаются за 3 мин.

Снижение времени динамической вулканизации позволяет повысить производительность смесительного оборудования по производству ДТЭП. Особенно это важно при использовании для получения ДТЭП высокоскоростных экструдеров, в которых время пребывания смеси не превышает 2 – 3 мин.



а б
Рисунок 5 – Зависимость свойств ДТЭП от времени вулканизации. Вулканизующая система: 1 - гидросилоксановая, состав ДТЭП (м.ч.): СКЭПТ- 60, ПП - 40, масло - 76, ПГМС-2, Pt - 8.5 ppm;

2 – фенолоформальдегидная, состав ДТЭП (м.ч.): СКЭПТ - 60, ПП - 40, масло – 76, SnCl_2 – 0,75, ФФС – 3; а – условная прочность при растяжении, б – относительное удлинение при разрыве.

Очевидно, что меньшее время достижения высоких деформационно-прочностных свойств при вулканизации ПГМС обусловлено большей скоростью этого процесса по сравнению с вулканизацией ФФС. Для проверки этого были проведены исследования по вулканизации резиновой смеси на основе СКЭПТ сравниваемыми вулканизирующими системами. Смеси готовили на вальцах при температуре 25 – 30 °С.

Скорость вулканизации оценивали по изменению крутящего момента в пластикодере "Brabender" и по зависимости механических свойств резин от времени вулканизации в прессе.

Получено, что величина $\Delta M_{\text{кр}}/\Delta t$ при вулканизации СКЭПТ с помощью ПГМС выше, чем при вулканизации ФФС, при температуре 50 °С она выше в 1,4 раза, при температуре 180 °С - в 1,5 раза.

Достижение максимальных значений σ_y , σ_p прессованной резины с ПГМС наступает через 4 – 6 мин выдержки под давлением, в то время как для резины с ФФС нарастание свойств продолжается и после 16 мин вулканизации. Но даже при таком большом времени вулканизации σ_y резины с ФФС в 1,6 раз ниже, σ_p резин с ПГМС.

Представляло интерес сравнить эффективность различных усиливающих наполнителей в ДТЭП при вулканизации гидросилоксановой и фенолоформальдегидной вулканизирующими системами. Исследовали введение SiO_2 (Росила-175) и ТУ (П234).

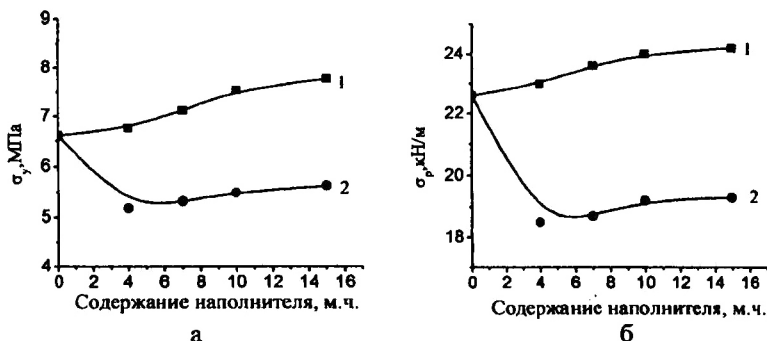


Рисунок 6 – Зависимость свойств ДТЭП от содержания наполнителя. Состав ДТЭП (м.ч.) СКЭПТ - 60, ПП - 40, масло – 80, ФФС - 3, SnCl_2 - 0, 75, ZnO - 2; 1 – ТУ, 2 – Росил-175; а - условная прочность при растяжении, б – сопротивление раздиру.

Оказалось, что для ДТЭП, вулканизованного ФФС, как и для ДТЭП, вулканизованного ПГМС, введение ТУ приводит к повышению σ_y , σ_r .

Введение SiO_2 , напротив, приводит к заметному снижению прочностных свойств ДТЭП, вулканизованных ФФС (рис.6), в то время как ДТЭП, вулканизованный ПГМС весьма существенно упрочняется Росилом (рис.3).

Вероятно, такое влияние SiO_2 на σ_y , σ_r ДТЭП с ФФС связано с низкой адгезией полиолефинов к поверхности оксида кремния. В случае использования для вулканизации ПГМС, SiO_2 так же эффективно упрочняет ДТЭП, как и ТУ. По-видимому, ПГМС по вполне очевидным причинам способствует образованию прочной связи СКЭПТ с поверхностью оксида кремния.

В результате вулканизация ПГМС позволяет получать совершенно неокрашенные усиленные наполнителем ДТЭП, что невозможно в случае использования ФФС. Даже без наполнителя при вулканизации ФФС получается ДТЭП желтого цвета.

Отсутствие окраски является одним из преимуществ полимерного материала, поскольку в этом случае существует возможность получения не только неокрашенных ДТЭП, но и возможности окрашивания этих материалов в разные и даже самые бледные тона. Это расширяет спектр применений ДТЭП.

Сравнение деформационно-прочностных свойств наполненных ДТЭП, с разными вулканизирующими системами, позволяет сделать следующие выводы. При использовании в качестве наполнителя ТУ различие в механических свойствах ДТЭП незначительные. При использовании, в качестве наполнителя Росила, ДТЭП, вулканизованные ФФС, характеризуются заметно более низкими σ_y , σ_r , чем аналогичные ДТЭП, вулканизованные ПГМС.

Независимо от наличия и марки используемого наполнителя ПТР у ДТЭП с ПГМС выше, чем у ДТЭП с ФФС.

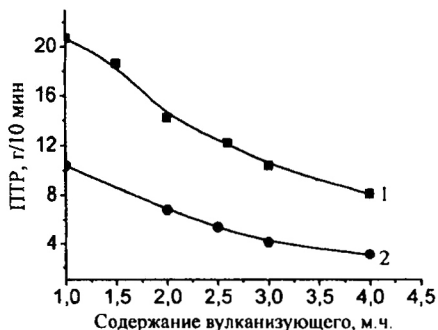


Рисунок 7 — Зависимость ПТР ДТЭП, от типа вулканизирующей системы. Вулканизирующая система: 1 — гидросилоксановая, 2 — фенолоформальдегидная.

Более высокий ПТР ДТЭП, вулканизованных ПГМС, является еще одним их преимуществом. Возникает вопрос, чем обусловлена

такая разница в ПТР, сравниваемых ДТЭП.

Установлено, что густота вулканизационной сетки фазы СКЭПТ в ДТЭП, вулканизованных 2 м.ч. ПГМС или 3 м.ч. ФФС, одинакова. Поэтому причина различий в ПТР не связана с густотой вулканизационной сетки.

Известно, что структура гетерогенных смесей полимеров оказывает существенное влияние на вязкость их расплавов. Поэтому была исследована структура ДТЭП. Исследования проводили с помощью СЗМ.

Исследования показали, что структура ДТЭП, вулканизованного ПГМС или ФФС, представляет собой дисперсию сшитых частичек эластомера размером 0,5-2 мкм в непрерывной полипропиленовой матрице (рис.8а, б). Вместе с тем имеются очевидные различия в структуре ДТЭП, вулканизованных различными системами.

Для ТЭП, вулканизованного ПГМС (рис.8а), видны явно выраженные промежутки между частицами эластомера, образовавшиеся в процессе вытравливания полипропиленовой матрицы плазмой. Следовательно, в этом ДТЭП каждая частица отделена от соседней частицы прослойкой ПП. Для ТЭП, вулканизованного ФФС (рис.8б), видно, что частицы эластомера не разделены глубокими промежутками, и глубина вытравливания полипропиленовой матрицы по поверхности существенно различается, увеличение времени травления не меняет эту картину.

Следовательно, при вулканизации ПГМС образуется гетерогенная смесь полимеров, в которой ПП является непрерывной фазой.

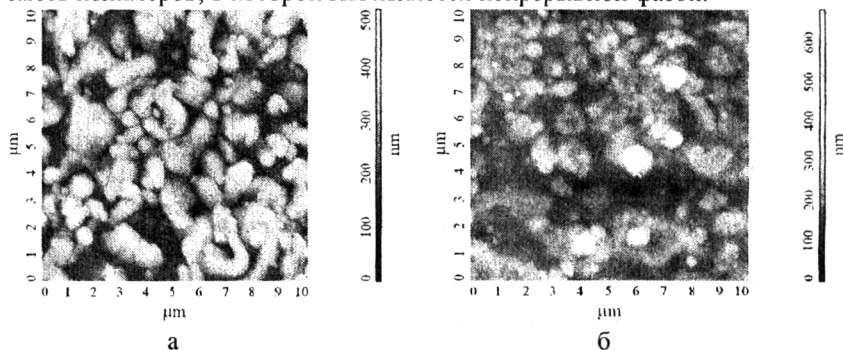


Рисунок 8 – Структура ДТЭП (СКЭПТ/ПП = 60/40), полученная при помощи СЗМ. Вулканизирующая система: а – гидросилоксановая, ПГМС – 2 м.ч., Pt - 8,5 ppm, б-фенолоформальдегидная, ФФС - 3 м.ч., SnCl₂ - 0,75 м.ч.

В ДТЭП, вулканизованных ФФС, наряду с непрерывной фазой ПП, эластомер, по-видимому, образует непрерывную фазу из «слипшихся» микрогелевых частиц, которая затрудняет течение фазы полипропилена. В

результате ПТР для ДТЭП, вулканизованного ФФС значительно меньше, по сравнению с аналогичным материалом вулканизованным ПГМС.

Изучение эксплуатационных свойств ДТЭП

Для исследуемых ДТЭП, важными являются эксплуатационные свойства, такие как стойкость, к различным средам, работоспособность при повышенных температурах. Поэтому было проведено изучение свойств ДТЭП, вулканизованных ПГМС, на стойкость к термическому старению, и сравнение их со свойствами ДТЭП, вулканизованных ФФС.

Получено, что ДТЭП с ПГМС и ФФС показывают практически одинаковую стойкость к термическому старению. Так, σ_y , σ_p ДТЭП после старения при 125 °С в течение 168 ч. возрастают в равной степени, как для образцов с ПГМС, так и для образцов с ФФС, примерно на 10%.

По набуханию и изменению механических свойств была изучена стойкость ДТЭП к различным жидким агрессивным средам (168 часов 23±2 °С). Получено, что ДТЭП, вулканизованные обеими вулканизирующими системами, показывают практически одинаковую, невысокую стойкость к действию изооктана (набухание 29- 32 %). Достаточно высокую стойкость к действию серной кислоты (набухание 1 - 6 %), воды (набухание 2 – 5 %) и раствору NaOH (набухание 0,05- 0,1 %).

Кроме высоких прочностных свойств, ϵ_p и ПТР, немаловажным для получаемых материалов является их запах. Сравнение запаха ДТЭП, вулканизованных разными вулканизирующими системами, показало, что ДТЭП с ПГМС согласно ГОСТ 22648-77 соответствует слабый запах, а ДТЭП с ФФС - заметный. Менее выраженный запах ДТЭП с ПГМС, является еще одним его преимуществом, которое позволит расширить область его применения.

Проведенные исследования позволили разработать ряд ДТЭП, превосходящих по выше названным свойствам ДТЭП с ФФС.

Свойства полученных ДТЭП, не уступают по механическим свойствам зарубежным аналогам (табл. 1).

Таблица 1 – Сравнение свойств полученных ДТЭП

Показатель	Разработан- ный ДТЭП-64	Разработан- ный ДТЭП-71	Сантопрен 201-64	Сантопрен 201-73
1	2	3	4	5
Н по Шору А, у.е.	64	71	65(66) ¹	76(74) ¹
σ_y , МПа	7,6	8,6	6,2(6,9)	8,4(8,4)

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
$\epsilon_p, \%$	414	416	430(460)	400(550)
$\epsilon_{ост}, \%$	52	60	32(10) ²	50(14) ²
$\epsilon_{ост сжатия}, \%$	37,7 ³	52,3 ³	37,8 ³ (39) ⁴	(46) ⁴
σ_p (с надрезом), кН/м	23	27	24(24,5)	28(27,8)
ПТР, 10 кг, 190 °С, г/10мин	8,6	7,5	5,6(-)	3,8(-)

¹В скобках приведены свойства гарантируемые производителем, без скобок – свойства, измеренные нами

²Относительное остаточное удлинение измерено по ГОСТ 270-75, в рекламе для Сантопрен по ASTM D412 (после растяжения на 200 %).

³Измерено при температуре 70 °С, время выдержки 22 часа

⁴Измерено при температуре 100 °С, время выдержки 168 часов
Остальные свойства измерены в одинаковых условиях.

Выводы

1. Исследована эффективность ряда солей металлов восьмой группы периодической системы элементов в качестве катализатора процесса вулканизации этиленпропилендиенового каучука полигидрометилсилоксаном по реакции гидросилилирования в условиях его перемешивания с полипропиленом и маслом. Показано, что эффективная вулканизация идет только в присутствии соли платины.

2. Изучено влияние содержания гидрометилсилоксановых звеньев в сополимере гидрометилсилоксана и диметилсилоксана и концентрации сополимеров в ДТЭП на эффективность динамической вулканизации и свойства ДТЭП на основе смеси полипропилена с этиленпропилендиеновым каучуком. Установлено, что с увеличением содержания гидрометилсилоксановых звеньев в сополимере скорость вулканизации и комплекс механических свойств повышается при неизменном содержании гидросилоксановых групп в ДТЭП.

3. Исследовано влияние высокодисперсного оксида кремния и технического углерода и их распределения между полимерными фазами термоэластопласта на его свойства. Показано, что в отличие от ТЭП фенолоформальдегидной вулканизации, ТЭП гидросилоксановой вулканизации эффективно упрочняется не только техническим углеродом, но и оксидом кремния. Существенно больший эффект упрочнения имеет место при локализации наполнителя в фазе эластомера.

4. Проведено сравнение гидросилоксановой и наиболее распространенной фенолоформальдегидной вулканизирующих систем при получении термоэластопласта методом динамической вулканизации. Показано, что по сравнению с фенолоформальдегидной вулканизацией гидросилоксановая вулканизация требует в 2-3 раза меньше времени, в 200 – 300 раз меньше концентрация тяжелого металла, используемого в качестве катализатора, позволяет получать неокрашенные материалы, с более высокой текучестью расплава и менее выраженным запахом.

5. При помощи сканирующей зондовой микроскопии исследована структура ДТЭП с различными вулканизирующими системами. Показано, что использование гидросилоксановой вулканизации исключает образование агломератов дисперсной фазы вулканизированного каучука в матрице полипропилена, что, в сравнении с фенолоформальдегидной вулканизирующей системой, приводит к существенному повышению показателя текучести расплава термоэластопласта.

6. На основании проведенных исследований оптимизированы состав, и технология получения ДТЭП на основе смеси этиленпропилендиенового каучука и полипропилена, вулканизированного полигидрометилсилоксаном в присутствии платинового катализатора. Предлагаемый материал не уступает по свойствам зарубежным аналогам. Выпущена опытная партия разработанного материала, который успешно прошел лабораторные испытания.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Публикации в изданиях рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатской диссертации:

1. Заикин А.Е. Оценка эффективности взаимодействия полимеров с поверхностью частиц нанонаполнителя / А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин, И.А. Горбунова // Журнал прикладной химии. - 2007. - № 6. – С. 988-993.

2. Шурекова И.А. Структура динамических термоэластопластов с различными вулканизирующими системами / И.А. Шурекова, А.Е. Заикин., Р.С. Бикмуллин // Вестн. Каз. технол. ун-та. – 2008. - № 5. – С. 119-123.

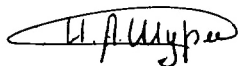
Научные статьи и тезисы в сборниках и материалах конференций:

3. Заикин А.Е. Оценка эффективности адгезионного взаимодействия ряда полимеров с поверхностью наночастиц наполнителей / А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин, И.А. Горбунова // XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Сб. статей – Уфа: Изд-во ИФМК УНЦ РАН, 2006. – С.331-335.

4. Заикин А.Е. Особенности распределения частиц нанонаполнителя между фазами в смесях полимеров и растворов полимеров / А.Е. Заикин, И.А. Горбунова, Е.А. Жаринова // «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. (Композит – 2007)»: Сб. докладов – Саратов: Изд-во СГТУ, 2007. – С. 364-367.
5. Заикин А.Е. Динамика образования коагуляционных структур наночастицами наполнителя в объеме и на границе раздела полимерных фаз / А.Е. Заикин, И.А. Горбунова, Е.А. Жаринова // XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Сб. статей – Казань: Изд-во КГУ, 2007. – С. 413-422.
6. Заикин А.Е. Влияние миграции пластификатора между фазами смесей полимеров и их реологические свойства / А.Е. Заикин, А.Г. Карпов, И.А. Горбунова // XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Сб. статей – Казань: Изд-во КГУ, 2007. – С. 146-149.
7. Zaikin A.E Characterization of the Adhesion Interaction of Polymers with the Surface of filler Nanoparticles / A.E Zaikin, R.S. Bikmullin, I.A. Gorbunova // Russian Journal of applied Chemistry. – 2007. Vol. 80. – № 6. pp. 965-970.
8. Заикин А.Е.. Влияние коллоидной структуры ДТЭП на их перерабатываемость / А.Е. Заикин., И.А. Шурекова, Р.С. Бикмуллин // 3-я Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы и покрытия»: Сб. статей – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2008. – С. 238-241.
9. Шурекова И.А. Динамика вулканизации ДТЭП и их реологические свойства / И.А. Шурекова, А.Е. Заикин., Р.С. Бикмуллин // XV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Сб. статей – Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ, 2008. – С.238-241.
10. Шурекова И.А. Нанонаполнители в гетерогенных смесях полимеров / И.А. Шурекова, А.Е. Заикин., Р.С. Бикмуллин // Все материалы, энциклопедический справочник. – 2008.- № 6. – С. 5-15.
11. Заикин А.Е. Влияние распределения наполнителя между полимерными фазами на реологические свойства динамических термоэластопластов / А.Е. Заикин, И.А. Горбунова, Р.С. Бикмуллин // III Всероссийская научная конференция «Физико-химия процессов переработки полимеров»: Сб. тезисов – Иваново: Изд-во ИГХТУ, 2006. – С. 99
12. Заикин А.Е. Оценка эффективности адгезионного взаимодействия ряда полимеров с поверхностью наночастиц наполнителей / А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин, И.А. Горбунова // XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Сб. тезисов – Уфа: Изд-во ИФМК УНЦ РАН, 2006. – С. 93.

- 10-
13. Заикин А.Е. Динамика образования коагуляционных структур наночастицами наполнителя в объеме и на границе раздела полимерных фаз / А.Е. Заикин, И.А.Горбунова, Е.А. Жаринова // XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Сб. тезисов – Казань: Изд-во КГУ, 2007. – С.86.
14. Заикин А.Е. Влияние миграции пластификатора между фазами смесей полимеров и их реологические свойства / А.Е. Заикин, А.Г.Карпов, И.А. Горбунова // XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Сб. тезисов – Казань: Изд-во КГУ, 2007. – С.85.
15. Шурекова И.А. Динамика вулканизации ДТЭП и их реологические свойства / И.А. Шурекова, А.Е. Заикин., Р.С. Бикмуллин // XV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Сб. тезисов – Йошкар-Ола: Изд-во МарГТУ, 2008. – С.282.

Соискатель



И.А. Шурекова

Заказ № 86

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, г. Казани, ул. К.Маркса, 68